

08.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 7 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 4 7 8 5]

出 願 人 日 本 特 殊 陶 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 02 DEC 2004

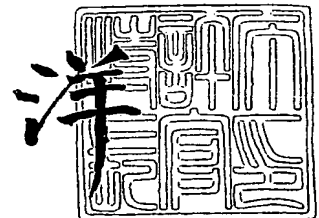
WIPO

PCT

2 0 0 4 年 6 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2962
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 14/00
H01L 31/04
C04B 35/10

【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 権田 一郎

【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 奥山 康生

【特許出願人】
【識別番号】 000004547
【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100094190
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 清路
【電話番号】 052-682-8361
【ファクシミリ番号】 052-682-8360

【選任した代理人】
【識別番号】 100111752
【弁理士】
【氏名又は名称】 谷口 直也
【電話番号】 052-682-8361
【ファクシミリ番号】 052-682-8360

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 019471
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712311
【包括委任状番号】 0102808

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

透光性基板 2 と、
一面が該透光性基板 2 に対向するように配置された増感色素 3 1 を有する半導体電極 3 と、
該半導体電極 3 の他面側に配設された第 1 集電電極 4 1 と、
該第 1 集電電極 4 1 と接して設けられた絶縁層 5 と、
一面が該絶縁層 5 に対向するように配置されている触媒電極層 6 と、
該触媒電極層 6 の他の面に設けられる基板 7 と、
該半導体電極 3、該第 1 集電電極 4 1 及び該絶縁層 5 に含まれる電解質 8 とを備えることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項 2】

上記基板 7 がセラミックス及び／又は金属からなる請求項 1 記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 3】

上記半導体電極 3 が酸化チタンからなる請求項 1 又は 2 記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 4】

上記第 1 集電電極 4 1 が多孔質層からなる請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 5】

上記第 1 集電電極 4 1 の平面形状が格子状、櫛歯状又は放射状である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 6】

上記基板 7 と上記触媒電極層 6 との間に第 2 集電電極 4 2 を有する請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項 7】

上記第 2 集電電極 4 2 の平面形状が面状、格子状、櫛歯状又は放射状である請求項 6 又は 8 に記載の色素増感型太陽電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】色素増感型太陽電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する色素増感型太陽電池に関する。更に詳しくは、光入射側の透光性基板に透光性集電電極等を設ける必要がなく、内部抵抗を低くすることができる色素増感型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、太陽光発電では、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びこれらを組み合わせたHIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 等を用いた太陽電池が実用化され、主力技術となっている。これらの太陽電池では変換効率も20%に近く優れている。しかし、シリコン系太陽電池は素材製造にかかるエネルギーコストが高く、環境負荷などの面でも課題が多く、価格及び材料供給等における制限もある。一方、Gratzel等により提案された色素増感型太陽電池が安価な太陽電池として注目されている(例えば、非特許文献1及び特許文献1参照。)。この太陽電池は図10に示すように、増感色素を担持させたチタニア多孔質等の半導体電極3と対極6との間に電解質層81を介在させた構造を有し、現行のシリコン系太陽電池に比べて変換効率は低いものの、材料、製法等の面で大幅なコストダウンが可能である。

【0003】

【特許文献1】特開平1-220380号公報

【非特許文献1】Nature誌(第353巻、pp. 737-740、1991年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、半導体電極は、透光性基板上に透光性の集電電極である透明導電膜を介して設けられている。この透明導電膜は、金属に比べると高抵抗であり、電池の内部抵抗を高めるため、わずかな電流で大幅な電圧降下をもたらしていた。また、透明導電膜はスパッタリング等の方法を用いて透光性基板上に形成することが多く、製造に手間がかかっていた。更に、透明導電膜によって透光率が低下するため、その分だけ半導体電極に到着する光量が減り、変換効率が低下していた。

【0005】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、光入射側の透光性基板に透光性集電電極等を設ける必要がなく、内部抵抗を低くすることができる色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の色素増感型太陽電池は、以下の通りである。

1. 透光性基板2と、一面が該透光性基板2に対向するように配置された増感色素31を有する半導体電極3と、該半導体電極3の他面側に配設された第1集電電極41と、該第1集電電極41と接して設けられた絶縁層5と、一面が該絶縁層5に対向するように配置されている触媒電極層6と、該触媒電極層6の他の面に設けられる基板7と、該半導体電極3、該第1集電電極41及び該絶縁層5に含まれる電解質8とを備えることを特徴とする色素増感型太陽電池。
2. 上記基板7がセラミックス及び/又は金属からなる上記1. 記載の色素増感型太陽電池。
3. 上記半導体電極3が酸化チタンからなる上記1. 又は上記2. 記載の色素増感型太陽電池。
4. 上記第1集電電極41が多孔質層からなる上記1. 乃至上記3. のいずれかに記載の

色素増感型太陽電池。

5. 上記第1集電電極41の平面形状が格子状、櫛歯状又は放射状である上記1.乃至上記3.のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

6. 上記基板7と上記触媒電極層6との間に第2集電電極42を有する上記1.乃至上記5.のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

7. 上記第2集電電極42の平面形状が面状、格子状、櫛歯状又は放射状である上記6.又は上記8.に記載の色素増感型太陽電池。

【発明の効果】

【0007】

本発明の色素増感型太陽電池によれば、光入射側の透光性基板に透光性集電電極を設ける必要がなく、金属等の遮光性で低抵抗の集電電極を使用することで内部抵抗を低くすることができる。また、透光性電極による光量の減少がないため、半導体電極に照射される光量が多くすることができ、変換効率が向上する。

また、基板7がセラミックスからなる場合は、この基板が支持基板となり、耐久性に優れた色素増感型太陽電池とすることができる。

更に、半導体電極3が酸化チタンからなる場合は、変換効率が向上させることができる。

また、第1集電電極41が多孔質層からなる場合は、電解質等を触媒電極層に向けて十分に透過させることができる。

更に、第1集電電極41の平面形状が、格子状、櫛歯状又は放射状である場合は、集電効率を向上させることができるとともに、電解質等を触媒電極層に向けて十分に透過させることができる。

また、基板7と触媒電極層6との間に第2集電電極42を有する場合は、内部抵抗を低減させることができる。

更に、第2集電電極42の平面形状が、面状、格子状、櫛歯状又は放射状である場合は、集電効率を向上させることができ、特に面状であるときは集電効率をより向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の色素増感型太陽電池を図1～10を用いて詳細に説明する。

図1に示すように、本発明の色素増感型太陽電池1は、透光性基板2、半導体電極3と、第1集電電極41と、絶縁層5と、触媒電極層6と、基板7と、電解質8とを備える。

【0009】

上記「透光性基板2」は、光発電を行うことができる波長帯において透光性を備える基板であればよく、任意の材質を選択することができる。この例として、ガラス、樹脂及びセラミックス等からなる基板を挙げることができる。

ガラスの種類は特に限定されず、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、アルミノホウケイ酸、シリカガラス及びソーダ石灰ガラス等を例示することができる。また、樹脂の種類は特に限定されず、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチリデンノルボルネン等からなる樹脂シートを例示することができる。更に、セラミックスの種類も特に限定されず、高純度アルミナ等を例示することができる。

透光性基板2の厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、透光性を維持できる厚さであることが好ましい。

尚、上記透光性とは、波長400～900nmの可視光の透過率が10%以上であることを意味する。また、この透過率は60%以上、特に85%以上であることが好ましい。以下、透光性の意味及び好ましい透過率は全て同様である。

透過率(%) = (透過した光量/入射した光量) × 100

【0010】

上記「増感色素31」は、光発電の作用を向上させる錯体色素及び有機色素を用いるこ

とができる。この錯体色素としては金属錯体色素が挙げられ、有機色素としてはポリメチン色素、メロシアニン色素等が挙げられる。金属錯体色素としてはルテニウム錯体色素及びオスミウム錯体色素等が挙げられ、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。

更に、光起電力効果が得られる波長域を拡大し、変換効率を向上させるため、増感作用が発現される波長域の異なる2種以上の増感色素を併用することもできる。この場合、照射される光の波長域と強度分布とによって併用する増感色素の種類及びそれらの量比を設定することが好ましい。また、増感色素は半導体電極に結合するための官能基を有することが好ましい。この官能基としては、カルボキシル基、スルホン酸基及びシアノ基等が挙げられる。

【0011】

上記「半導体電極3」は、図2に示すように、増感色素31と、半導体からなる電極基体32とから構成される。また、半導体電極3は、透光性基板2と接していてもよいし、接しなくてもよい。

この電極基体は、金属酸化物及び金属硫化物等により形成することができる。金属酸化物としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛及び五酸化二ニオブ等の酸化ニオブや、酸化タンタル及びジルコニア等が挙げられる。また、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム及びチタン酸バリウム等の複酸化物を用いることもできる。更に、金属硫化物としては、硫化亜鉛、硫化鉛及び硫化ビスマス等が挙げられる。これらのうち、酸化チタンが特に好ましい。

電極基体の作製方法は特に限定されず、例えば、金属酸化物、金属硫化物等の微粒子を含有するペーストを、絶縁層5及び第1集電電極41の表面に塗布した後、焼成することにより作製することができる。ペーストの塗布方法は特に限定されず、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法等が挙げられる。このようにして作製された電極基体は微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。

また、電極基体は、絶縁層5及び第1集電電極41の表面に、金属酸化物及び金属硫化物等の微粒子及び少量の有機高分子等が分散されたコロイド溶液を塗布し、次いで、加熱して有機高分子を分解させて除去することにより作製することもできる。このコロイド溶液も、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法及びスピンコート法等の各種の方法により塗布することができる。この方法により作製した電極基体も微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。

【0012】

このように、電極基体は、通常、微粒子が集合してなる集合体の形態で形成される。この微粒子のX線回折により測定した平均粒径は特に限定されないが、5～100nm、特に10～50nmであることが好ましい。

半導体電極3の厚さは特に限定されないが、0.1～100 μ mとすることができ、1～50 μ m、特に2～40 μ m、更に5～30 μ mとすることが好ましい。半導体電極3の厚さが0.1～100 μ mであれば、半導体電極3の略全域に光が届き、変換効率が向上する。また、半導体電極3は、その強度並びに絶縁層5及び第1集電電極41との密着性を向上させるため、熱処理することが好ましい。熱処理の温度及び時間は特に限定されないが、熱処理温度は40～700℃、特に100～500℃、熱処理時間は10分～10時間、特に20分～5時間とすることが好ましい。

【0013】

電極基体に増感色素を付着させる方法は特に限定されず、例えば、増感色素を有機溶媒に溶解させた溶液に電極基体を浸漬し、溶液を含浸させ、その後、有機溶媒を除去することにより付着させることができる。また、この溶液を、電極基体に塗布し、その後、有機溶媒を除去することにより付着させることもできる。この塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテンコート法、スピンコート法及びスプレーコート法等が挙げられる。更に、この溶液は、オフセット印刷、グラビア印刷及びスクリーン印刷等の印刷法により塗布することもできる。

【0014】

増感色素の付着量は半導体電極の電極基体 1 g に対して 0.01~1 ミリモル、特に 0.5~1 ミリモルであることが好ましい。付着量が 0.01~1 ミリモルであれば、高い変換効率を得ることができる。また、電極基体に付着しなかった増感色素が電極周辺に遊離していると、変換効率が低下することがある。そのため、増感色素を付着させる処理の後、電極基体を洗浄して余剰の増感色素を除去することが好ましい。この除去は、洗浄槽を用いてアセトニトリル等の極性溶媒及びアルコール系溶媒などの有機溶媒で洗浄することにより行うことができる。また、電極基体に多くの増感色素を付着させるためには、電極基体を加熱して、浸漬、塗布等の処理を行うことが好ましい。この場合、電極基体の表面に水が吸着するのを避けるため、加熱後、常温に降温させることなく 40~80℃ で速やかに処理することが好ましい。

【0015】

上記「第 1 集電電極 41」は、半導体電極 3 の他面側に設けられ、半導体電極 3 からの電子を受け取って太陽電池外に送り出す電極である。第 1 集電電極 41 の材質は任意に選択することができ、例えば、金属、導電性酸化物及び炭素等を挙げることができる。

上記金属としては、タングステン、チタン、ニッケル、白金、金、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等が挙げられる。このうち、タングステンが好ましい。また、導電性酸化物としては、酸化スズ、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、酸化インジウム、スズドープ酸化インジウム (ITO)、酸化亜鉛等を挙げることができる。

【0016】

また、第 1 集電電極 41 の形状は、半導体電極 3 全体から集電することができればよく、任意に選択することができる。例えば、平板形状、所定のパターンに形成した線状物（帯状物及び棒状物であってもよい）、及び平板形状と線状物を組み合わせた形状等を挙げることができる。更に、半導体電極 3 の他面側以外の場所である、反対面及び側面に設けられていてもよい。また、第 1 集電電極 41 は図 3 に例示するように、その一部又は全てが半導体電極 3 に埋設していてもよい。

平板状である第 1 集電電極 41 は、半導体電極 3 と触媒電極層 6 との間に電解質 8 を流通させ、イオンの移動が可能な状態にする必要があるため、多孔質体である必要がある。この多孔質体の電子顕微鏡によって測定した空孔率は特に限定されないが、2~40%、特に 10~30%、更に 15~25% とすることができる。空孔率が 10~30% であれば、集電性能を低下させることなく、十分な電解質 8 の流通が可能であるからである。

この平板状多孔質体の第 1 集電電極 41 は、例えばタングステン、チタン及びニッケル等の金属成分と、アルミナ等の酸化物造孔剤とを含有するペーストを用いて形成した塗膜を焼成することで作製することができる。

【0017】

線状物等である第 1 集電電極 41 は、そのパターンを任意に選択することができ、通常板状体や面状体等から集電に用いられるパターンを挙げることができる。この具体的な形状として格子状（図 4 参照。）、櫛歯状（図 5 参照。）又は放射状（図 6 参照。）等を例示することができる。更に、1 種類のパターンのみで第 1 集電電極 41 を構成してもよいし、同種類及び／又は複数種類のパターンを複数組み合わせで第 1 集電電極 41 を構成してもよい。

また、上記格子形状としては、その格子の升目の形状として、三角形（正三角形及び正三角形以外も含む）、四角形（正四角形及び正四角形以外も含む）、五角形（正五角形及び正五角形以外も含む）、六角形（正六角形及び正六角形以外も含む）、円形（楕円形、その他ゆがんだ円形も含む）等を例示することができる。

線状物等である第 1 集電電極 41 の幅及び厚さは特に限定されず、その電気抵抗及びコスト等を勘案し設定することが好ましい。

【0018】

線状物等である第 1 集電電極 41 を設ける方法は特に限定されないが、例えば、所定のパターンが形成されたマスクを用いて、マグネトロンスパッタ法及び電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法などでタングステン、チタン、ニッケル等の金属を堆積させ、その後、フ

ォトリソグラフィ等によりパターンニングする方法が挙げられる。また、各々の金属成分を含有するペーストを用いてスクリーン印刷法等によりパターンニングし、その後、焼成する方法などにより形成することができる。

物理的蒸着法などに用いる金属としては、タングステン、チタン、ニッケルの他、銅等を用いることもできる。この金属としては、耐腐食性に優れるタングステン、チタン、ニッケル等を用いることが好ましい。更に、ペーストに含有される金属としても、タングステン、チタン、ニッケル、銅等を用いることができる。この金属としては、耐腐食性に優れるタングステン、チタン、ニッケル等を用いることが好ましい。

【0019】

上記「第2集電電極42」は、触媒電極層6の一面に設けられ、太陽電池外からの電子を触媒電極層6に送り込む電極である。この第2集電電極42の材質は、上記第1集電電極41と同様に選択することができる。

また、第2集電電極42の形状も、触媒電極層6全体から集電することができればよく、任意に選択することができる。例えば、平板形状、所定のパターンに形成した線状物（帯状物及び棒状物であってもよい）、及び平板形状と線状物を組み合わせた形状等を挙げることができる。更に、触媒電極層6の他面側以外の場所である、反対面及び側面に設けられていてもよい。また、第2集電電極42はその一部又は全てが触媒電極層6に埋設していてもよい。

尚、平板状である第2集電電極42は、第1集電電極41とは異なり、電解質8を流通させる必要がないため、多孔質であってもよいし、多孔質でなくてもよい。また、線状物等である第2集電電極42は、第1集電電極41と同様にそのパターンを任意に選択することができる。

【0020】

第1集電電極41及び第2集電電極42は、通常透光性を有する必要があるが、透光性があってもよい。透光性を有する集電電極の場合は、金属（ただし、薄膜にできるものに限る）、導電性酸化物及び炭素等からなる薄膜を用いることができる。また、所定のパターンに形成した線状物を用いることができる。更に、薄膜及び線状物を組み合わせたものであってもよい。

【0021】

上記「絶縁層5」は、半導体電極3及び第1集電電極41と、触媒電極層6及び第2集電電極42との間で接触し、色素増感型太陽電池から電力が得られなくなることを防ぐために設けられたセパレータである。また、多孔質にすることによって絶縁層内を電解質8が流通することができる。

この絶縁層5の材質は特に限定されず、セラミックス、樹脂及びガラス等を例示することができるが、セラミックスにより形成することが好ましい。このセラミックスは特に限定されず、酸化物系セラミックス、窒化物系セラミックス及び炭化物系セラミックス等の各種のセラミックスを用いることができる。酸化物系セラミックスとしては、アルミナ、ムライト及びジルコニア等を挙げることができる。また、窒化物系セラミックスとしては、窒化ケイ素、サイアロン、窒化チタン及び窒化アルミニウム等を挙げることができる。更に、炭化物系セラミックスとしては、炭化ケイ素、炭化チタン及び炭化アルミニウム等を挙げることができる。このうち、アルミナ、窒化ケイ素及びジルコニア等が好ましく、特にアルミナが好ましい。

【0022】

また、絶縁層5の形状は、半導体電極3及び第1集電電極41と、触媒電極層6及び第2集電電極42との間で接触することを妨げることができればよく、任意に選択することができる。例えば、第1集電電極41と同様の平板形状、所定のパターンに形成した線状物（帯状物及び棒状物であってもよい）、及び平板形状と線状物を組み合わせた形状等を挙げることができる。

絶縁層5の電子顕微鏡を用いて測定した空孔率は特に限定されないが、2～40%、特に10～30%、更に15～25%であることが好ましい。この空孔率が10～30%で

あれば、電解質体の充填、移動が容易であり、太陽電池としての作用が損なわれることがない。

更に、この絶縁層 5 の厚さは特に限定されないが、本色素増感型太陽電池の作製方法によっても異なる。即ち、この色素増感型太陽電池を、例えば基板 7、触媒電極層 6、絶縁層 5、第 1 集電電極 4 1 及び半導体電極 3 をこの順に積層してなる積層体と、透光性基板 2 とを対向させて積層して作製する場合は、絶縁層 5 の厚さは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、更に $2 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることができる。この絶縁層 5 の厚さが $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であれば、半導体電極側及び触媒電極層側間を電氣的に絶縁することができるからである。

【0023】

絶縁層 5 は、各々のセラミックス成分等を含有するペーストを用いて、スクリーン印刷法等により触媒電極層 6 の表面に塗膜を形成し、その後、所定温度で所要時間焼成する方法等により形成することができる。また、マグネトロンスパッタ法、電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法などで、アルミナ、窒化ケイ素、ジルコニア等のセラミックスを触媒電極層 6 の表面に堆積させて設けることができる。

【0024】

上記「触媒電極層 6」は、触媒活性を有する物質、又は触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも 1 種、により形成することができる。触媒活性を有する物質としては、白金、金及びロジウム等の貴金属（ただし、銀は電解質等に対する耐腐食性が低いため好ましくない。以下、電解質等が接触し得る部分には同様に銀は好ましくない。）、カーボンブラック等が挙げられ、これらは併せて導電性を有する。触媒電極層は、触媒活性を有し、且つ電気化学的に安定な貴金属により形成することが好ましく、触媒活性が高く、電解質溶液に溶解され難い白金を用いることが特に好ましい。

【0025】

触媒活性を有さない、金属、導電性酸化物及び導電性高分子等を用いる場合、触媒電極層に混合されて用いられる金属としては、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル及びタングステン等が挙げられる。更に、触媒電極層に混合されて用いられる導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール及びポリアセチレン等が挙げられる。また、この導電性高分子としては、導電性を有さない樹脂に各種の導電性物質を配合して調製したものが挙げられる。

この樹脂は特に限定されず、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。更に、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。導電性物質も特に限定されず、カーボンブラック、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、タングステン等の金属、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の導電性ポリマーなどが挙げられる。導電性物質としては、導電性と触媒活性とを併せて有する貴金属及びカーボンブラックが特に好ましい。導電性物質は 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

触媒活性を有さない、金属、導電性酸化物及び導電性高分子等を用いる場合、上記の触媒活性を有する物質の含有量は、金属、導電性酸化物、導電性高分子等を 100 質量部とした場合に、1～99 質量部、特に 50～99 質量部であることが好ましい。

【0026】

このように、触媒電極層 6 は、導電性及び触媒活性を有する物質により形成することができる。また、触媒活性を有する物質を含有する、金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの少なくとも 1 種により形成することもできる。更に、触媒電極層は、1 種の材料のみからなる層でもよく、2 種以上の材料からなる混合層でもよい。

また、触媒電極層は、単層でもよく、金属層、導電性酸化物層、導電性高分子層、並びに金属、導電性酸化物及び導電性高分子のうちの 2 種以上からなる混合層のうちの 2 層以上からなる多層の触媒電極層でもよい。この触媒電極層の厚さは特に限定されないが、単

層及び多層のいずれの場合も、 $3\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 、特に $3\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ とすることができる。触媒電極層の厚さが $3\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ であれば、十分に抵抗の低い触媒電極層とすることができる。

【0027】

触媒活性を有する物質からなる触媒電極層 6 は、触媒活性を有する物質の微粒子を含むペーストを、基板 7 の表面、又は第 2 集電電極 4 2 を有する場合は、この第 2 集電電極 4 2 の表面に塗布して形成することができる。また、触媒活性を有する物質を含む金属、導電性酸化物からなる触媒電極層 6 であっても、触媒活性を有する物質の場合と同様の方法により形成することができる。この塗布方法としては、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スキージ法及びスピンコート法等の各種の方法が挙げられる。

更に、この触媒電極層 6 は、スパッタリング法、蒸着法及びイオンプレーティング法等により、基板 7 等の表面に金属等を堆積させて形成することもできる。また、触媒活性を有する物質を含む導電性高分子からなる触媒電極層 6 は、導電性高分子と、粉末状又は繊維状等の触媒活性を有する物質とを、バンバリーミキサ、インターナルミキサー及びオープンロール等の装置により混練して調製した樹脂組成物をフィルムに成形し、このフィルムを基板 7 等の表面に接合して形成することができる。

更に、樹脂組成物を溶媒に溶解又は分散させて調製した溶液又は分散液を基板 7 等の表面に塗布し、乾燥して、溶媒を除去し、必要に応じて加熱して形成することもできる。尚、触媒電極層 6 が混合層であるときは、含有される材料の種類に応じて、上記各種の方法等のうち、適宜の方法により形成することができる。

また、触媒電極層 6 は集電電極の機能を兼ねることができる。例えば、図 7 に示すように触媒電極層 6 を外部に露出させてリード線等を設けることができるようにして、集電電極の機能を持たせることができる。

【0028】

上記「基板 7」は、透光性を有していてもよいし、透光性を有していなくてもよい。

透光性を有していない基板 7 はセラミックス、金属、樹脂及びガラス等により形成することができる。セラミックスを用いた基板 7 は強度が大きく、この基板が支持基板となって優れた耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。セラミック基板の形成に用いるセラミックスは特に限定されず、酸化物系セラミックス、窒化物系セラミックス、炭化物系セラミックス等の各種のセラミックスを用いることができる。酸化物系セラミックスとしては、アルミナ、ムライト及びジルコニア等が挙げられる。また、窒化物系セラミックスとしては、窒化ケイ素、サイアロン、窒化チタン及び窒化アルミニウム等が挙げられる。更に、炭化物系セラミックスとしては、炭化ケイ素、炭化チタン及び炭化アルミニウム等が挙げられる。セラミックスとしては、アルミナ、窒化ケイ素及びジルコニア等が好ましく、アルミナが特に好ましい。

【0029】

金属を用いた基板 7 は強度が大きく、この基板が支持基板となって優れた耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。また、図 8 に示すように第 2 集電電極 4 2 を有しなくても、基板 7' 自体の伝導性によって集電性を高め、内部抵抗の低い色素増感型太陽電池とすることができる。この金属は任意に選択することができ、タングステン、チタン、ニッケルの他、白金、金等の貴金属や、銅等を例示することができる。

【0030】

透光性を有していない基板 7 の場合、その厚さは特に限定されないが、 $100\text{ }\mu\text{ m} \sim 5\text{ mm}$ 、特に $500\text{ }\mu\text{ m} \sim 5\text{ mm}$ 、更に $800\text{ }\mu\text{ m} \sim 5\text{ mm}$ とすることができ、 $500\text{ }\mu\text{ m} \sim 2\text{ mm}$ とすることもできる。基板 7 の厚さが $100\text{ }\mu\text{ m} \sim 5\text{ mm}$ 、特に $800\text{ }\mu\text{ m} \sim 5\text{ mm}$ であれば、この強度の大きい基板が支持基板となり、優れた耐久性を有する色素増感型太陽電池とすることができる。

【0031】

透光性を有する基板 7 は、透光性基板 2 の場合と同様にガラス、樹脂シート等を用いて設けることができる。樹脂シートである場合、このシートの形成に用いる樹脂としては、

ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチレンノルボルネン等の熱可塑性樹脂などが挙げられる。この基板7が透光性を有する基板である場合、その厚さは材質によっても異なり、特に限定されないが、前記の透過率が60～99%、特に85～99%となる厚さであることが好ましい。

【0032】

上記「電解質8」は、半導体電極3及び触媒電極層6間のイオン伝導ができるように半導体電極3、第1集電電極41及び絶縁層5に含まれる。この電解質8は通常電解質溶液により形成することができる。この電解質溶液には、電解質の他、通常、溶媒及び各種の添加剤等が含有される。電解質としては、(1) I_2 とヨウ化物、(2) Br_2 と臭化物、(3) フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、(4) ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、(5) ビオロゲン色素、(6) ヒドロキノン-キノン、などを含有する電解質が挙げられる。(1)におけるヨウ化物としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、及びテトラアルキルアンモニウムヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などが挙げられる。また、(2)における臭化物としては、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、及びテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物の臭素塩などが挙げられる。これらの電解質のうちでは、 I_2 と、 LiI 及びピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩とを組み合わせる電解質が特に好ましい。これらの電解質は1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0033】

また、溶媒は、粘度が低く、イオン易動度が高く、十分なイオン伝導性を有する溶媒であることが好ましい。このような溶媒としては、(1) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、(2) 3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、(3) ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、(4) エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、(5) メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のモノアルコール類、(6) エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、(7) アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、(8) ジメチルスルフォキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質などが挙げられる。

【0034】

本色素増感型太陽電池は、図9に示すように、透光性基板2及び半導体電極3間、第1集電電極41及び絶縁層5間、並びに絶縁層5及び触媒電極層6間のいずれか一つ又は2以上が、接するように配設されていていてもよいし、間隔が設けられていてもよい。間隔が設けられていてもその間が電解質8によって満たされていれば太陽電池として機能するからである。また、間隙部分が電解質8で全て満たされていていてもよいし、大部分が満たされ一部残っていていてもよい。

【0035】

本色素増感型太陽電池は、透光性基板2及び基板7間の周面を接合部91で封止し、電解質8等の損失がないようにすることができる。この接合部91は樹脂等を用いることができ、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。更に、この接合部91はガラスを用いることもでき、特に長期の耐久性を必要とする太陽電池では、ガラスにより封着することが好ましい。

【実施例】

【0036】

以下、実施例により本発明の色素増感型太陽電池を具体的に説明する。

1. 実施例1

本実施例1は、基板7側から順次積層して作製された色素増感型太陽電池である。この色素増感型太陽電池は以下のように作製した。

(1) 積層焼成体の作製

純度99.9質量%のアルミナ粉末100質量部に、焼結助剤として5質量部のマグネシア、カルシア及びシリカの混合粉末及び2質量部のバインダ並びに溶媒を配合してスラリーを調製し、このスラリーを用いてドクターブレード法により縦100mm、横100mm、厚さ2mmの基板7となるアルミナグリーンシートを作製した。

次いで、このアルミナグリーンシートの表面に、粒径が1~10 μ mのタングステン粒子を含有するペーストをスクリーン印刷法により塗布し、第2集電電極42となる導電塗膜を積層形成した。また、白金成分を含有するメタライズインクを用いて導電塗膜の表面にスクリーン印刷法により厚さ500nmの触媒電極層6となる導電塗膜を積層形成した。

更に、触媒電極層6となる導電塗膜上にアルミナスラリーをスクリーン印刷し、絶縁層となるアルミナグリーンシート層を積層形成した。

このアルミナグリーンシート層に、上記タングステンペーストをスクリーン印刷法により塗布し、第1集電電極41となる導電塗膜を積層形成した。

このような未焼成積層体を還元雰囲気にて1500℃で一体焼成し、積層焼成体を得た。

【0037】

(2) 半導体電極の形成

積層焼成体の触媒電極層6側の表面に、上記チタニア粒子を含有するペーストをスクリーン印刷法により塗布し、120℃で1時間乾燥し、その後、480℃で30分焼成して、縦90mm、横90mm、厚さ20 μ mのチタニア電極層（電極基体）を形成した。次いで、この積層体を、ルテニウム錯体（Solaronix社製、商品名「535bis-TBA」）のエタノール溶液に10時間浸漬して、図2に一部を拡大して示すように、チタニア焼結粒子に400~600nmの波長域の光を吸収する増感色素31であるルテニウム錯体を付着させて半導体電極3を形成した。

【0038】

(3) 電解質8の封止

積層体のアルミナ基板7の触媒電極層6等が形成された面であり、触媒電極層6の周囲に、接合部91となる熱可塑性樹脂からなる厚さ60 μ mの接着剤シート（Solaronix社製、商品名「SX1170-60」）を配設した。その後、縦100mm、横100mm、厚さが1mmのソーダガラス基板と半導体電極3とが対向するように配置し、次いで、アルミナ基板7の側を下にして100℃に調温されたホットプレートに載せ、5分加熱した。加熱によってソーダガラス基板とアルミナ基板間が接合され、接合部91を形成した。

未接合の部分である電解質溶液の注入口からヨウ素電解質（Solaronix社製、商品名「Iodolyte PN-50」）を注入し、半導体電極3、第1集電電極41及び絶縁層5に電解質8を含ませた。尚、注入したヨウ素電解質は第1集電電極41及び絶縁層5の構造の隙間に充填され、更に移動して触媒電極層6の表面に到達する。

その後、注入口は上記の接着剤を用いて封止し、図1に示す色素増感型太陽電池1を得た。

【0039】

(4) 色素増感型太陽電池の性能評価

上記(1)~(3)により作製した色素増感型太陽電池1に、AM1.5にスペクトル調整したソーラーシミュレータによって、照射強度100mW/cm²の擬似太陽光を照射したところ、変換効率6.8%の特性を有していた。

【0040】

2. 実施例2

本実施例2は、格子形状の第1集電電極41を備えた色素増感型太陽電池である。この色素増感型太陽電池は以下のように作製した。

本実施例1は、基板7側から順次積層して作製された色素増感型太陽電池である。この色素増感型太陽電池は以下のように作製した。

(1) 積層焼成体の作製

実施例1と同じ方法を用いて縦100mm、横100mm、厚さ2mmの基板7となるアルミナグリーンシートを作製した。

次いで、このアルミナグリーンシートの表面に、上記タングステンペーストをスクリーン印刷法により塗布し、第2集電電極42となる導電塗膜を積層形成した。

また、白金成分を含有するメタライズインクを用いて導電塗膜の表面にスクリーン印刷法により厚さ500nmの触媒電極層6となる導電塗膜を積層形成した。

更に、触媒電極層6となる導電塗膜上にアルミナスラリーをスクリーン印刷し、絶縁層となるアルミナグリーンシート層を積層形成した。

このアルミナグリーンシート層に、上記タングステンペーストをスクリーン印刷法により塗布し、第1集電電極41となる導電塗膜を積層形成した。また、この導電塗膜は、開口率が20%であって、目が略正方形の格子状のパターンである。

このような未焼成積層体を還元雰囲気にて1500℃で一体焼成し、積層焼成体を得た。

。

【0041】

(2) 半導体電極の形成

上記実施例1と同様に半導体電極3を形成した。

(3) 電解質8の封止

上記実施例1と同様に接合部91後、電解質8を封止し、色素増感型太陽電池1を得た。

。

(4) 色素増感型太陽電池の性能評価

上記(1)～(3)により作製した色素増感型太陽電池1に、AM1.5にスペクトル調整したソーラーシミュレータによって、照射強度100mW/cm²の擬似太陽光を照射したところ、変換効率8.0%の特性を有し、実施例1と同様の結果を得た。

【0042】

3. 比較例1

透光性基板に半導体電極を設けた比較例を作製した。

(1) 積層焼成体の作製

上記アルミナスラリーを用いてドクターブレード法により縦100mm、横100mm、厚さ2mmの基板7となるアルミナグリーンシートを作製した。

次いで、このアルミナグリーンシートの表面に、上記タングステンペーストをスクリーン印刷法により塗布し、第2集電電極42となる導電塗膜を積層形成した。

また、白金成分を含有するメタライズインクを用いて導電塗膜の表面にスクリーン印刷法により厚さ500nmの触媒電極層6となる導電塗膜を積層形成した。

このような未焼成積層体を還元雰囲気にて1500℃で一体焼成し、積層焼成体を得た。

。

【0043】

(2) 透光性基板側積層体の作製

縦100mm、横100mm、厚さが1mmのガラス基板1の表面に、RFスパッタリングにより、厚さ500nmのフッ素ドープ酸化スズからなる透光性導電層43を形成した。次いで、この透光性導電層43の表面に、上記チタニアペーストをスクリーン印刷法により塗布し、120℃で1時間乾燥し、その後、480℃で30分焼成して、縦90mm、横90mm、厚さ20μmのチタニア電極層(電極基体)を形成した。

更に、上記ルテニウム錯体のエタノール溶液に10時間浸漬して、増感色素31であるルテニウム錯体を付着させて半導体電極3を形成した。

【0044】

(3) 色素増感型太陽電池の作製

積層焼成体のアルミナ基板の触媒電極層が形成されていない部分に、上記接着剤シートを配設し、その後、透光性基板側積層体を、その半導体電極3と触媒電極層6とが対向するように配置した。

次いで、アルミナ基板7の側を下にして100℃に調温されたホットプレートに載せ、5分加熱して接合部91を形成した。その後、未接合の部分から上記ヨウ素電解液を注入した。その後、注入口は上記の接着剤を用いて封止し、図10に示す色素増感型太陽電池を得た。

(4) 実施例との比較

この比較例の性能を実施例1の場合と同様にして評価したところ、変換効率6.2%の特性であり、実施例1及び実施例2と比べて特性が劣っていることが分かる。

【0045】

尚、本発明では、上記の実施例の記載に限られず、本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。例えば、電解質8は、不揮発性のイミダゾリウム塩等のイオン性液体及びこのイオン性液体をゲル化させたもの、並びにヨウ化銅、チオシアン化銅等の固体により設けることもできる。また、実施例の第1集電電極41、絶縁層5及び第2集電電極42は多孔質のものであるが、これに限られず、図4～6に示すように、線パターン構造にすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本実施例の色素増感型太陽電池の断面を示す模式図である。

【図2】本実施例の色素増感型太陽電池の半導体電極を説明するための一部を拡大して示す模式図である。

【図3】半導体電極に一部が埋設された集電電極を説明するための模式図である。

【図4】格子状の集電電極を説明するための模式図である。

【図5】櫛歯状の集電電極を説明するための模式図である。

【図6】放射状の集電電極を説明するための模式図である。

【図7】触媒電極層を正極端子とした色素増感型太陽電池を説明するための模式図である。

【図8】基板を正極端子とした色素増感型太陽電池を説明するための模式図である。

【図9】電解質層を有する色素増感型太陽電池を説明するための模式図である。

【図10】従来の色素増感型太陽電池を示す模式図である。

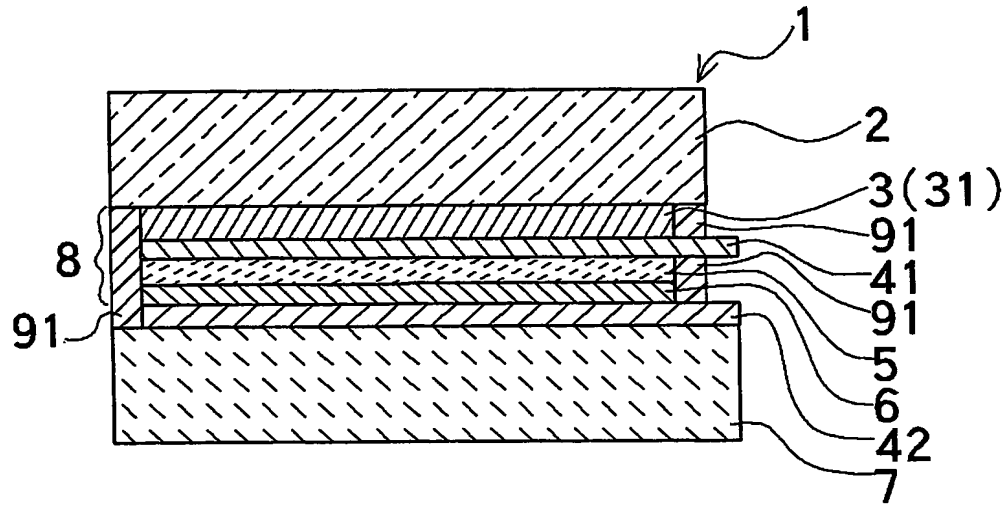
【符号の説明】

【0047】

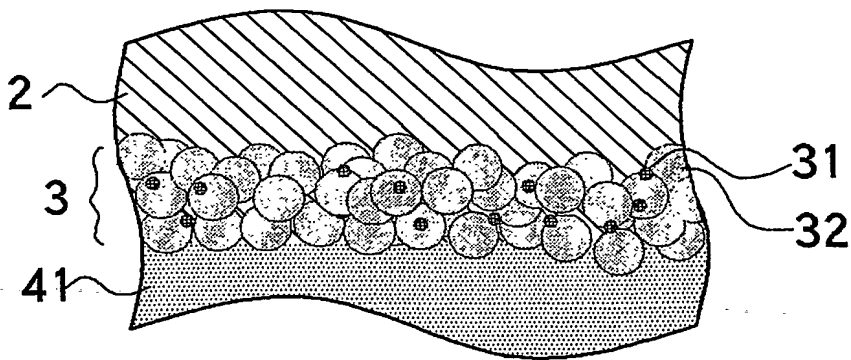
1；色素増感型太陽電池、2；透光性基板、3；半導体電極、31；増感色素、41；第1集電電極、42；第2集電電極、5；絶縁層、6；触媒電極層、7；基板、8；電解質、91；シール部。

【書類名】 図面

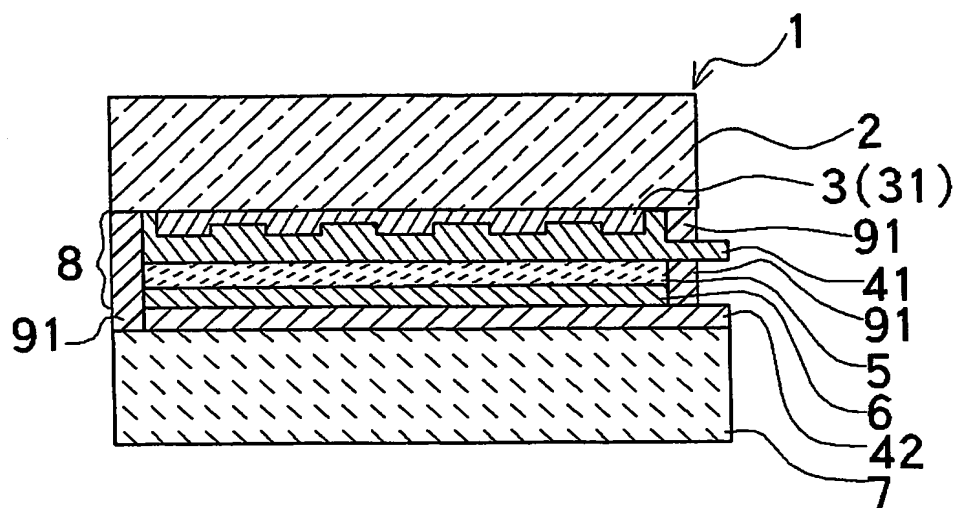
【図 1】



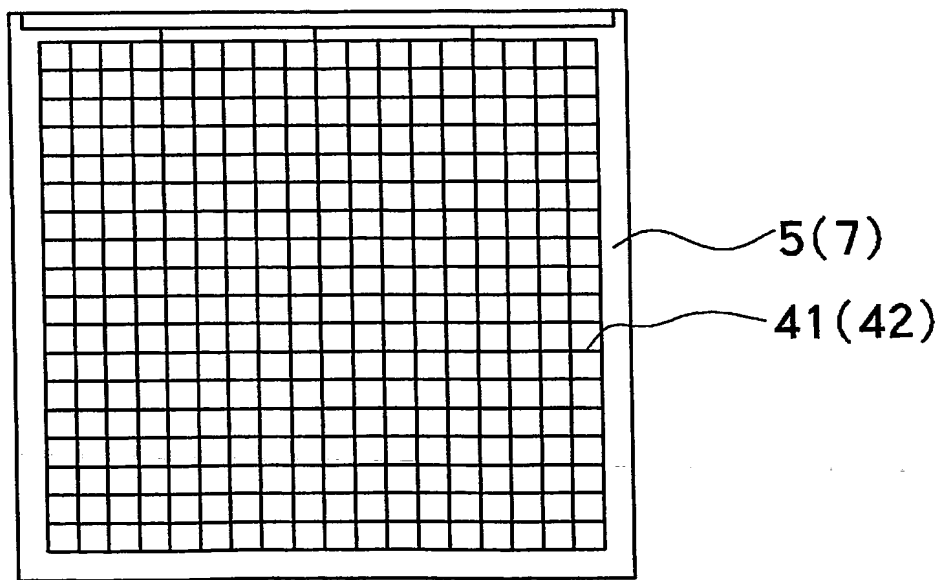
【図 2】



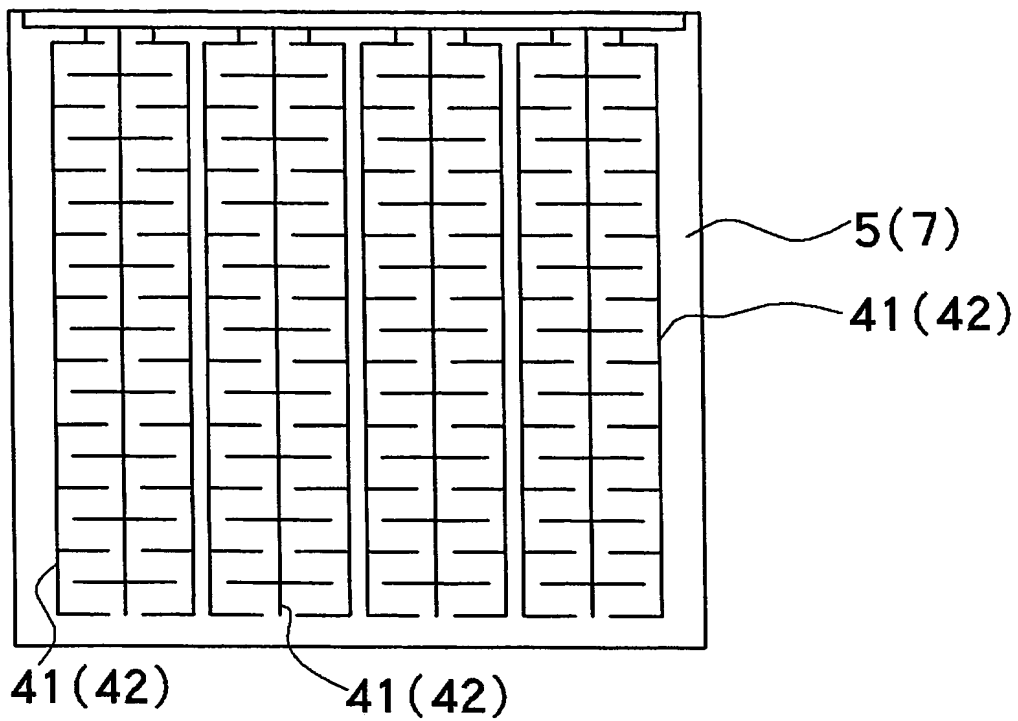
【図 3】



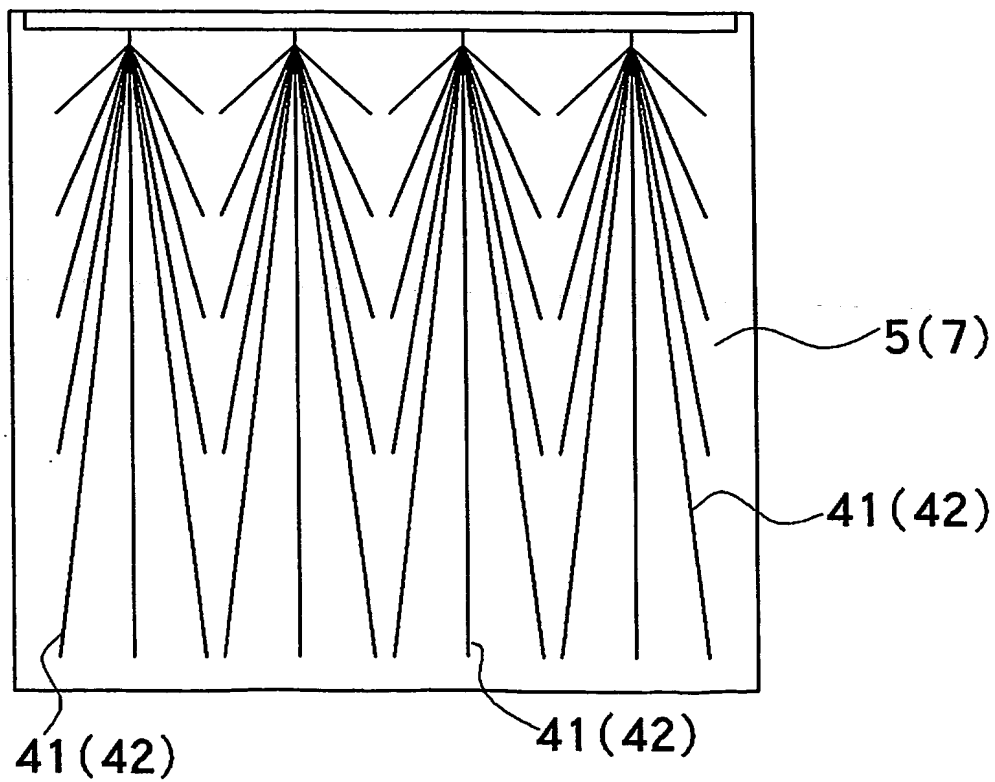
【図 4】



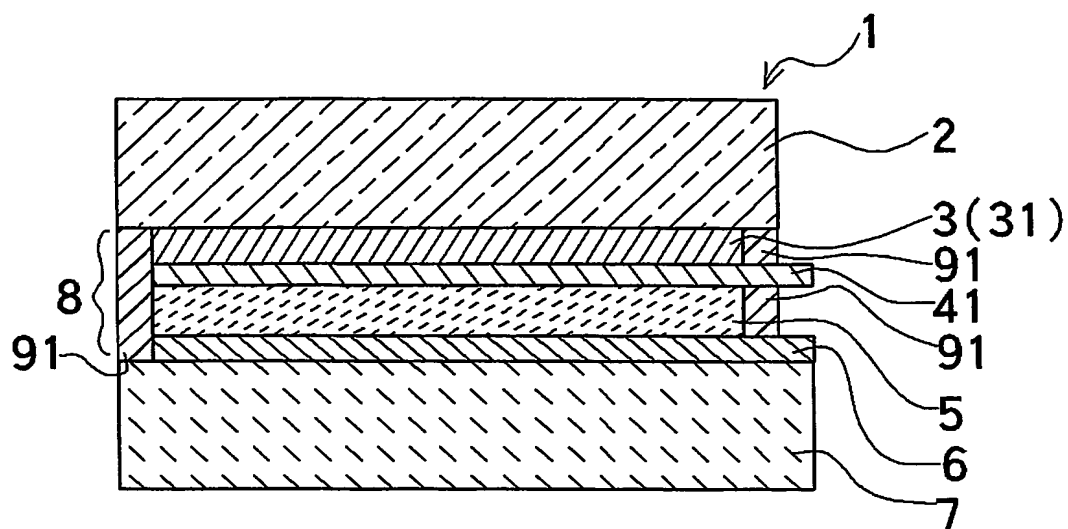
【図 5】



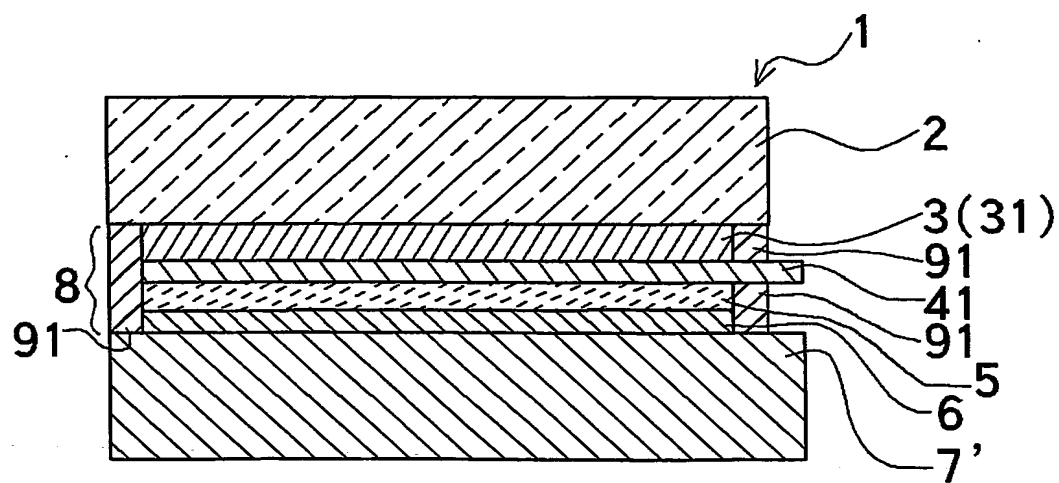
【図 6】



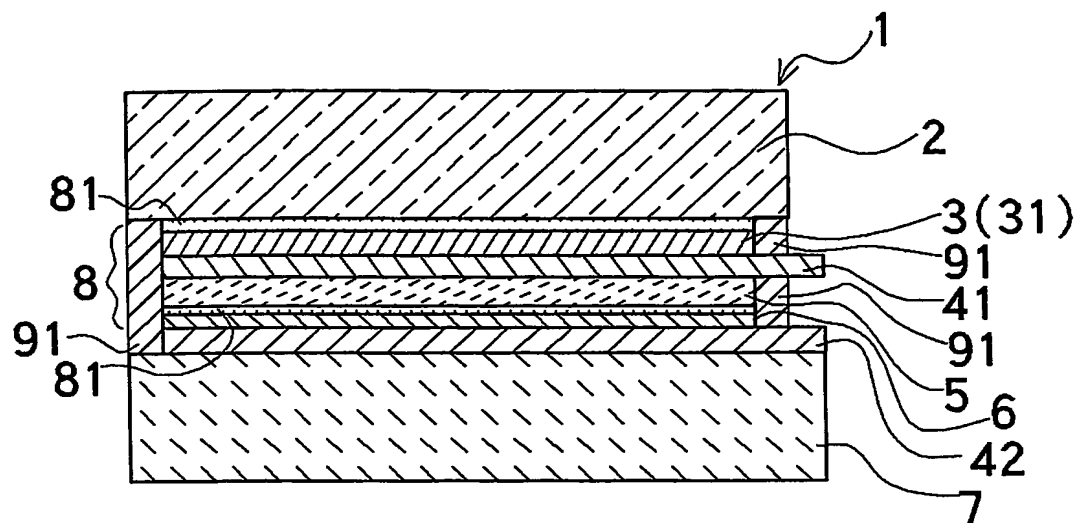
【図 7】



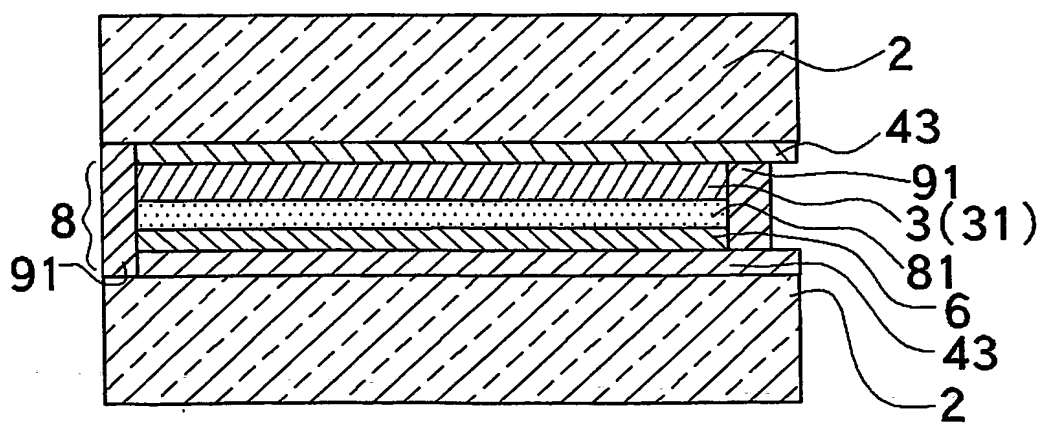
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 光入射側の透光性基板に透光性集電電極等を設ける必要がなく、内部抵抗を低くすることができる色素増感型太陽電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 本色素増感型太陽電池は、透光性基板 2 と、一面が該透光性基板 2 に対向するように配置された増感色素 3 1 を有する半導体電極 3 と、該半導体電極 3 の他面側に配設された第 1 集電電極 4 1 と、該第 1 集電電極 4 1 と接して設けられた絶縁層 5 と、一面が該絶縁層 5 に対向するように配置されている触媒電極層 6 と、該触媒電極層 6 の他の面に設けられる基板 7 と、該半導体電極 3、該第 1 集電電極 4 1 及び該絶縁層 5 に含まれる電解質 8 とを備えることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 9 4 7 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社